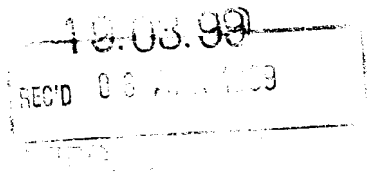


5P 99/01017

EJK

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 3月 3日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第067872号

出 願 人  
Applicant (s):

日本ゼオン株式会社

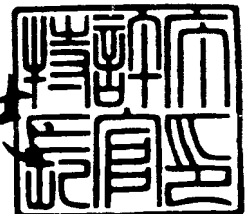
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 3月 5日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3011936

【書類名】 特許願

【整理番号】 ZE648

【提出日】 平成10年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 3/00

【発明の名称】 精製共役ジエンの製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市児島塩生字新浜 2 7 6 7 - 1 日本ゼオン  
株式会社水島支社内

    【氏名】 浮田 啓三

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市児島塩生字新浜 2 7 6 7 - 1 日本ゼオン  
株式会社水島支社内

    【氏名】 小野寺 優子

【特許出願人】

    【識別番号】 000229117

    【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

    【代表者】 中野 克彦

【代理人】

    【識別番号】 100093528

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西川 繁明

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9104617

【書類名】 明細書

【発明の名称】 精製共役ジエンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの製造方法において、式 (1)

【化 1】



( $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。)

で表される N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン (a)、及びリン含有化合物 (b) からなる重合禁止剤の存在下に蒸留操作を行うことを特徴とする精製共役ジエンの製造方法。

【請求項 2】 リン含有化合物 (b) が、①リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ジホスホン酸、次リン酸、二リン酸、トリポリリン酸、及びメタリン酸からなる群より選ばれるリン酸化合物、②リン酸化合物のエステル化物、③リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、④リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物、及び⑤ホスフィン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、C4 炭化水素留分や C5 炭化水素留分などの共役ジエンを含有する炭化水素混合物を、抽出蒸留を含む蒸留操作に付することにより精製共役ジエンを製造する方法に関し、さらに詳しくは、抽出蒸留を含む蒸留操作において、新規な重合禁止剤系を用いて、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を抑制しながら、精製共役ジエンを製造する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの共役ジエンを含む炭化水素混合物（以下、「粗共役ジエン」ということがある）から精製共役ジエンを回収する方法として、抽出蒸留を含む各種蒸留法を組み合わせた蒸留工程が採用されている。

炭化水素のスチームクラッキングやその他の高温処理によりエチレンを製造する際に、C5炭化水素留分が副生する。C5炭化水素留分は、通常、25～70℃の沸点範囲を持ち、飽和度の異なる各種のC5炭化水素が含まれており、さらに、ある種のC4炭化水素やC6炭化水素が含まれることもある。C5炭化水素留分には、一般に、n-ペンタン、イソペンタン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、イソプレン、トランス-1, 3-ペンタジエン、シス-1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、2-ブチン、イソプロペニルアセチレン、イソプロピルアセチレン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエンなどが含まれている。C5炭化水素留分からイソプレンを回収するに当たり、これら各種炭化水素類の中でも、2-ブチン、イソプロペニルアセチレンなどのアセチレン類及びシクロペンタジエンは、微量でもイソプレン中に含まれると、イソプレンの重合反応を抑制するので、可能な限り除去する必要がある。

## 【0003】

従来より、C5炭化水素留分から重合級の高純度イソプレンを回収する方法として、各成分の沸点の差を利用した蒸留操作と、各種溶媒に対する溶解度の差を利用した抽出蒸留操作とを適当に組み合わせた蒸留工程が採用されている。例えば、特公昭47-41323号公報には、（1）C5炭化水素留分から第1の抽出蒸留工程で、ペンタン類、ペンテン類などのイソプレンより溶媒に対する溶解度の低い物質（難溶解性炭化水素）をラフィネートとして除去し、（2）一方、第1の抽出蒸留工程で抽出されたイソプレン及びイソプレンより溶媒に対する溶解度の高い物質（易溶解性炭化水素）を含むエクストラクトから、高沸点物除去蒸留工程により、シクロペンタジエンの大部分と、シクロペンテン、シクロペン

タン、1, 3-ペンタジエンなどの高沸点物を除去し、(3)次に、少量存在するシクロペンタジエン及びイソプロペニルアセチレンなどの易溶解性炭化水素を第2の抽出蒸留工程で除去する方法が開示されている。この方法において、C5炭化水素留分中に、2-ブテン、イソプロピルアセチレンなどが含まれる場合には、これらの除去のために、最終工程または前記諸工程の間のどこかに、低沸点物蒸留工程を設けることができる。

#### 【0004】

ナフサ分解油などのC4炭化水素留分には、一般に、プロパン、プロピレン、イソブテン、アレン、n-ブタン、イソブテン、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1, 3-ブタジエン、メチルアセチレン、1, 2-ブタジエン、ビニルアセチレンなどの各種炭化水素が含まれている。C4炭化水素留分からアセチレン類などの重合阻害物質を含まない重合級の1, 3-ブタジエンを回収するには、通常、沸点差を利用した蒸留工程と抽出蒸留工程とを組み合わせた蒸留工程が採用されている。より具体的に、例えば、(1)C4炭化水素留分から第1の抽出蒸留工程により、ブタン類やブテン類などの1, 3-ブタジエンより溶媒に対する溶解度の低い物質をラフィネートとして除去し、(2)一方、第1の抽出蒸留工程により抽出された1, 3-ブタジエン、及びアセチレン類などの1, 3-ブタジエンより溶媒に対する溶解度の高い物質を含むエクストラクトを第2の抽出蒸留工程に付して、易溶解性炭化水素を除去し、(3)第2の抽出蒸留工程から得られる1, 3-ブタジエンを含む塔頂成分を第1の蒸留工程に付して、低沸点物を除去し、(4)さらに、第2の蒸留工程により、高沸点物を除去して、高純度の1, 3-ブタジエンを回収する方法が知られている。

#### 【0005】

このように、1, 3-ブタジエンやイソプレンなどの共役ジエンを含む炭化水素混合物から高純度の共役ジエンを回収するには、多くの場合、①難溶解性炭化水素の除去と易溶解性炭化水素の除去を目的とする2段階の抽出蒸留工程、及び②2段階の抽出蒸留工程の間または最終工程として、1段階以上（通常2段階）の沸点差を利用した蒸留工程（分別蒸留工程）とを適宜組み合わせた蒸留工程が採用されている。これらの蒸留工程には、アセチレン類などの重合阻害物質を化

学反応により除去する工程などが付加されていることがある。

【0006】

ところで、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、抽出蒸留を含む蒸留操作により、精製共役ジエンを回収する際に、重合反応が起こり易く、溶媒可溶性ポリマーや、架橋した溶媒不溶性ポリマーが生成する。溶媒可溶性ポリマーは、ゴム状ポリマーとも呼ばれ、抽出蒸留塔、蒸留塔、熱交換器、配管などの装置を汚す。架橋した溶媒不溶性ポリマーは、多孔質不溶性のポリマーであって、その外観からポップコーンポリマーと呼ばれている。このポップコーンポリマーは、共役ジエンの蒸気や液体の存在下に自己増殖し、装置を急速に詰まらせるだけではなく、除去及び制御が極めて困難であるため、特に望ましくない。ポップコーンポリマーは、一旦生成すると、それを種（シード）として、いわば指数的に増殖する。ポップコーンポリマーは、強靱な架橋ポリマーであるため、既知の溶媒に不溶で、しかも加熱しても溶融しない。したがって、ポップコーンポリマーを除去するには、機械的手段によりクリーニングする以外に有効な除去法がない。クリーニングのためには、装置を一時停止して解体し、ポリマーの堆積物を機械的に除去する必要があるが、手間がかかると共に、経済的な不利は免れない。しかも、機械的なクリーニングでは、ポップコーンポリマーを完全に除去することができないため、再稼働すると、装置中に残存する微量のポップコーンポリマーが種となって、再びポップコーンポリマーの増殖が始まる。

【0007】

共役ジエンを含有する炭化水素混合物を、抽出蒸留を含む蒸留操作に付して精製共役ジエンを製造する方法では、気相と液相との共存、適度の操作温度、高いモノマー純度、水分の混入、鉄錆の存在など、重合反応が生じ易い条件が揃っている。したがって、従来より、各種重合禁止剤を使用する方法が提案されているが、それらの重合禁止効果が不十分なため、ゴム状ポリマーやポップコーンポリマーの生成を抑制することが困難で、装置の目詰まりを生じることがあった。重合禁止効果を高めるために、重合禁止剤を多量に用いると、タール状になり、エネルギーの無駄となったり、抽出蒸留の抽出効率が低下するといった問題が生じる。

## 【0008】

従来、共役ジエンを含有する石油留分の蒸留装置内での重合を防止するため、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンの存在下にC5炭化水素留分を蒸留する方法が提案されている（特開昭50-112304号公報）。しかし、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン単独では、重合禁止効果が充分ではない。米国特許第3, 371, 124号公報には、SBRの製造工程から排出される少なくとも一種の共役ジエンを含有するモノマーの分別蒸留による回収系において、ポップコーンポリマーの生成を抑制するために、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとそのシュウ酸塩〔ビス（ジエチルヒドロキシルアミン）オキサレート〕を重合禁止剤として使用する方法が提案されている。シュウ酸塩は、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとシュウ酸とを反応させることにより得ることができる。しかしながら、シュウ酸やシュウ酸塩は、抽出蒸留のためのカラム（抽出蒸留塔）を腐食するという問題がある。

## 【0009】

また、共役ジエンを含有する石油留分を、フルフラール及びフルフラール縮合体を溶媒中に存在させて抽出蒸留する方法が提案されている（特開昭56-81526号公報、特公昭43-20281号公報）。しかし、この方法では、重合禁止効果が不十分であり、抽出蒸留塔、熱交換器、配管などを汚すとともに、ポップコーンポリマーの生成を十分に抑制することができない。

## 【0010】

ところで、特開平4-189810号公報には、エステル部分にシクロヘキセニル基を有する（メタ）アクリレート混合物にエポキシ化剤を作用させて、当該シクロヘキセニル環の二重結合をエポキシ化するに当たって、熱重合を防ぐために、分子状酸素含有ガスと共に、〔A群〕ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェニル、フェノチアジン、ピペリジンなどと、〔B群〕リン酸、リン酸カリウムなどのリン含有化合物とを共存させる方法が開示されている。該公報には、A群の化合物として、N, N-ジエチルヒドロキシルアミンも例示されている。しかしながら、該公報には、その重合禁止剤系を共役ジエンを含有する炭化水素混合物の抽出蒸留に使用することを教示する記載は

ない。そもそも、分子状酸素ガスとA群のハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテルとの組み合わせが（メタ）アクリル酸エステルの重合防止に効果のあることは公知であり、該公報に記載の発明では、B群のリン含有化合物を添加することにより、過酢酸などのエポキシ化剤が微量とはいえ分解しラジカル源を発生するのを抑制する点に特徴を有している。しかも、該公報にA群の代表例として示されているハイドロキノンとB群のリン含有化合物との組み合わせを用いて、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の抽出蒸留を行ったところ、十分な重合禁止効果を得ることができなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの製造方法において、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を顕著に抑制することができ、しかも抽出蒸留のためのカラムを腐食することがない精製共役ジエンの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、重合禁止剤として、N，N-ジアルキルヒドロキシルアミン（a）とリン含有化合物（b）からなる混合物を使用することにより、前記目的を達成できることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0012】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの製造方法において、式（1）

【0013】

【化2】



（ $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状または



環状アルキル基である。)

で表されるN, N-ジアルキルヒドロキシルアミン(a)、及びリン含有化合物(b)からなる重合禁止剤の存在下に蒸留操作を行うことを特徴とする精製共役ジエンの製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

#### ＜共役ジエン＞

本発明において、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどを挙げることができる。炭化水素混合物は、少なくとも一種の共役ジエンを含有する各種炭化水素の混合物である。出発原料として使用する共役ジエンを含有する炭化水素混合物は、特に限定されないが、通常、前記したイソプレンを含有するC5炭化水素留分、1, 3-ブタジエンを含有するC4炭化水素留分などの石油留分を使用することができる。

【0015】

#### ＜抽出蒸留＞

抽出蒸留を含む蒸留操作としては、単独の抽出蒸留操作または複数の抽出蒸留操作の組み合わせだけでもよいが、多種の炭化水素を含有する炭化水素混合物を出発原料として使用する場合、抽出蒸留操作と沸点差を利用した蒸留操作（分別蒸留操作）とを組み合わせてもよい。

抽出蒸留を含む蒸留操作としては、例えば、特開昭47-41323号公報に記載されているC5炭化水素混合物より高純度イソプレンを回収する方法を挙げることができる。より詳細には、該公報には、(1)原料のC5炭化水素混合物を重合禁止剤含有のN-アルキル置換低級脂肪酸アミド溶媒の存在下に抽出蒸留して、イソプレンより難溶解性の炭化水素を除去し、(2)次に、抽出されたイソプレン及びイソプレンより易溶解性の炭化水素を蒸留して、シクロペンタジエンの大部分及びイソプレンより高沸点の炭化水素を除去し、(3)さらに、得られた留分を前記溶媒の存在下に抽出蒸留して、残部のシクロペンタジエン、イソプロペニルアセチレン等の易溶解性炭化水素を除去し、(4)前記抽出蒸留に循環する前の溶媒を放散温度が140℃以下となる減圧下で放散処理する高純度イ

ソプレンの回収方法が記載されている。該公報には、その回収方法のフロー図が示されており、本発明の説明上、参考のために援用する。

## 【0016】

1, 3-ブタジエンを含有するC4炭化水素留分から、抽出蒸留を含む蒸留操作により、精製1, 3-ブタジエンを製造（回収）する方法としては、図1に示す方法を例示することができる。ただし、図1では、全蒸留工程を簡明に示すために、例えば、再沸器、凝縮器、熱交換器、冷却器、ポンプ、各蒸留塔での循環回路などが省略されている。

## 【0017】

図1に示すように、ガス化したC4炭化水素留分を管1から第1抽出蒸留塔Aの中段階に供給し、N, N-ジメチルホルムアミドなどの抽出溶媒を管25から供給して、第1段目の抽出蒸留を行う。この第1段目の抽出蒸留では、1, 3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が小さな炭化水素（プロパン、プロピレン、イソブテン、アレン、n-ブタン、イソブテン、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなど）からなるラフィネートが、塔頂から管2を経て除去される。ラフィネートの主成分は、ブテン類である。ただし、図示していないが、塔頂からのガスは、凝縮器により凝縮され、一部の液は、還流により塔頂に戻される。第1蒸留塔内の圧力は、通常1～15気圧、塔底温度は、通常100～180℃である。抽出蒸留塔の段数は、適宜設定できるが、C4炭化水素留分を使用する場合には、通常100～300段、多くの場合200段程度である。

## 【0018】

第1蒸留塔Aの塔底からは、1, 3-ブタジエン及び1, 3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が大きな炭化水素（メチルアセチレン、1, 2-ブタジエン、ビニルアセチレンなど）を含む抽出液が取り出され、管3を経てプレ放散塔Bの上部に供給される。プレ放散塔Bでは、炭化水素が部分的に溶媒から放散され、管4を経て、直接、第2蒸留塔Eに送られる。プレ放散塔Bの塔底液は、管5を経て第1放散塔Cの塔頂に供給され、炭化水素が溶媒から放散される。第1放散塔の塔底からの溶媒は、熱交換器で冷却され、第1抽出蒸留塔Aに循環さ

れる。第1放散塔の塔頂からの炭化水素の蒸気は、管6及び7を経て圧縮器Dに導かれ、そこで圧縮されてから、管8を経て第2抽出蒸留塔Eの塔底に供給される。プレ放散塔B及び第1放散塔Cは、塔内圧力が通常1～2気圧で、塔底温度がその圧力における溶媒の沸点の条件で操作することができる。

## 【0019】

第2抽出蒸留塔Eには、主として1, 3-ブタジエン及び1, 3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が大きな炭化水素が供給される。抽出溶媒が管17を経て第2抽出蒸留塔Eの塔頂より数段下の箇所に供給される。第2抽出蒸留塔の塔頂の蒸気は、微量の不純物を含む1, 3-ブタジエンであり、凝縮器により還流され、残りの部分は、管9を経て第1分別蒸留塔Hに送られる。第2抽出蒸留塔Eの塔底の主として溶媒からなる液は、最初に管13を経てブタジエン回収塔Fに送られ、次いで、管14を経て第2放散塔Gに送られ、そこで残りの炭化水素が溶媒から放散される。第2放散塔Gの塔底からの溶媒は、熱交換により冷却され、管16を経て第1抽出蒸留塔A及び第2抽出蒸留塔Eに戻される。第放散塔Gの塔頂の蒸気は、凝縮器により還流され、凝縮されないガスは、管15から燃料ガス系へと排出される。第2抽出蒸留塔及び第2放散塔の操作条件は、それぞれ第1抽出蒸留塔及び第1放散塔の操作条件と同様である。

## 【0020】

2段階の抽出蒸留によっても、いまだ少量の不純物が1, 3-ブタジエン留分中に存在するので、これらの不純物を分別蒸留により除去する。第1分別蒸留塔Hでは、1, 3-ブタジエンより低沸点の不純物が除去される。第1分別蒸留塔Hの塔頂の蒸気は、部分的に凝縮されて還流させられ、そして、残部は、燃料ガス系に送られる。第1分別蒸留塔Hの塔底の流れは、管10を経て第2分別蒸留塔Iに送られる。第2分別蒸留塔Iの蒸留物は、管11を経て1, 3-ブタジエン製品として供給される。第2分別蒸留塔Iの塔底の流れは、廃液とされる。各分別蒸留塔の操作条件は、塔内圧力が1～1.5気圧で、塔内温度がその圧力における沸点で操作することができる。蒸留塔の段数は、適宜設定できるが、C4炭化水素留分を使用する場合、通常50～200段、多くの場合100段程度である。

## 【0021】

抽出溶媒は、溶媒精製塔 J に送られ、水洗されて精製された溶媒は、管 24 を経て抽出蒸留塔に還流され、水及び廃液は、管 20 を経て、水は管 21 から排出され、廃液は管 23 から排出される。

このように、C5 炭化水素留分及び C4 炭化水素留分から共役ジエンを分離・回収するには、①難溶解性炭化水素の除去と易溶解性炭化水素の除去を目的とする 2 段階の抽出蒸留工程、及び② 2 段階の抽出蒸溜工程の間または最終工程として、通常 2 段階の沸点差を利用した分別蒸留工程とを適宜組み合わせた蒸留工程が採用されている。

## 【0022】

抽出溶媒としては、共役ジエンを溶解抽出することができる溶媒であって、アミド化合物、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N-ホルミルモルホリンなど共役ジエンの抽出蒸留に関する技術分野で一般に使用されている各種溶媒が使用される。これらの抽出溶媒の中でも、アミド化合物が好ましい。アミド化合物としては、例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-クロロアセトアミド、N-ブロモアセトアミド、ジアセトアミド、トリアセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド、イソブチルアミド、バレルアミド、イソバレルアミド、ヘキサンアミド、ヘプタンアミド、オクタンアミド、デカンアミド、アクリルアミド、クロロアセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、グリコールアミド、ラクタアミド、ピルボアミド、シアノアセトアミド、2-シアノ-2-ニトロアセトアミド、オキサミド、マロンアミド、スクシンアミド、アジボアミド、マルアミド、d-タルトラミド、N, N-ジメチルアセトン酢酸アミドなどを挙げるができる。これらの中でも、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) が特に好ましい。

## 【0023】

その他の抽出溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、イソブレンサイクリックサルホン、アセトニトリル、アルコール、グリコール、N-メチロールダミン、N-エチルコハク酸イミド、N-メチルピロリド

ン、ヒドロキシエチルピロリドン、N-メチル-5-メチルピロリドン、2-ヘプテノン、モルホリン、N-ホルミルモルホリン、N-メチルモルホリン-3-オン、スルホラン、メチルカルビトール、テトラヒドロフラン、アニリン、N-メチルオキサゾリドン、N-メチルイミダゾール、N, N'-ジメチルイミダゾリン-2-オン、メチルシアノアセテート、エチルアセトアセテート、エチルアセテート、マロン酸ジメチルエステル、プロピレンカーボネート、メチルカルビトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

抽出溶媒の使用量は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物 100 重量部に対して、通常、100~1,000 重量部、好ましくは 200~800 重量部である。抽出溶媒は、各抽出蒸留塔（カラム）の炭化水素混合物の供給位置よりも上段の位置から塔内に供給される。

#### 【0024】

##### <重合禁止剤>

本発明では、重合禁止剤として、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとリン含有化合物とを併用する。前記式（1）で表される N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン（a）において、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1~10 の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。アルキル基の炭素原子数は、好ましくは 1~6 である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、シクロヘキシル基などが例示される。N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン（a）としては、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン（DEHA）が最も好ましい。

#### 【0025】

リン含有化合物（b）としては、①リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ジホスホン酸、次リン酸、二リン酸、トリポリリン酸、及びメタリン酸からなる群より選ばれるリン酸化合物、②リン酸化合物のエステル化物、③リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、④リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物、及び⑤ホスフィン化合物などが挙げられる。より具体的に、リン含有化合物としては、以下のような

化合物を例示することができる。

【0026】

<リン酸化合物>

1. リン酸

【0027】

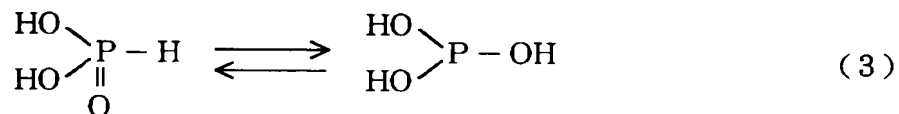
【化3】



2. ホスホン酸（亜リン酸）

【0028】

【化4】

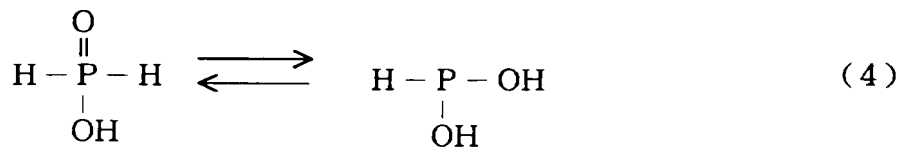


ホスホン酸は、P-H結合を有する酸化数3のリンの二塩基酸（左）である。互換異性体（右）の存在も考えられている。

3. ホスフィン酸（次亜リン酸）

【0029】

【化5】



ホスフィン酸は、酸化数1のリンの一塩基酸である（左）。互換異性体（右）の存在も考えられている。

4. ジホスホン酸（二亜リン酸）

【0030】

【化6】



5. 次リン酸

【0031】

【化7】



6. ピロリン酸 (二リン酸)

【0032】

【化8】



7. トリポリリン酸 (三リン酸)

【0033】

【化9】



8. メタリン酸

【0034】

【化10】



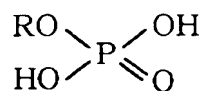
【0035】

<リン酸化合物のエステル化物>

1. リン酸二水素アルキルエステル

【0036】

【化 1 1】



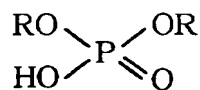
(10)

Rとしては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基などの炭化水素基のみならず、例えば、アルキルフェニル基、ポリエチレンオキシド基、アルキルフェニルポリエチレンオキシド基などの疎水性基も含まれる。この点は、以下の化合物においても同様である。

## 2. リン酸水素ジアルキルエステル

【0037】

【化 1 2】

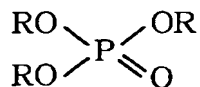


(11)

## 3. リン酸トリアルキルエステル

【0038】

【化 1 3】



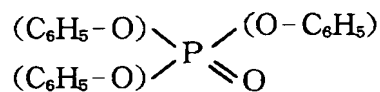
(12)

上記以外に、例えば、ホスホン酸ジメチル、ホスホン酸ジエチル、ホスホン酸トリイソプロピル、ホスホン酸トリフェニルなどホスホン酸エステル；メタリン酸エステルなどの各種リン酸化合物のエステルがある。

リン酸化合物のエステル化物の具体例としては、例えば、  
式 (13)

【0039】

【化 1 4】



(13)

で表されるトリフェニルホスフェート、

式 (14)

【0040】



【化 15】



(14)

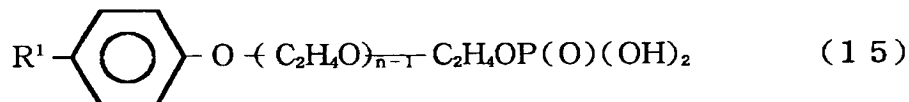
で表されるトリス（ノニルフェニル）ホスファイトが挙げられる。

また、疎水基をもつリン酸化合物のエステル化物としては、各種リン酸エステル系界面活性剤を挙げることができ、それらの中でも、一般に防錆剤として用いられているリン酸エステル系界面活性剤が、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの抑制効果と防錆効果とを合わせもつため、特に好ましい。このようなリン酸エステル系界面活性剤の具体例としては、

式 (15)

【0041】

【化 16】



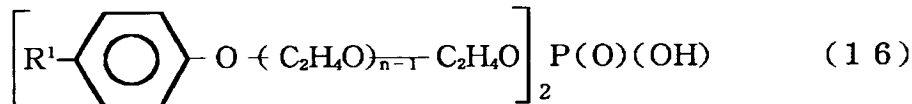
〔 $\text{R}^1$ は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、 $n$ は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～8 である。〕

で表されるリン酸二水素アルキルエステル、

式 (16)

【0042】

【化 17】



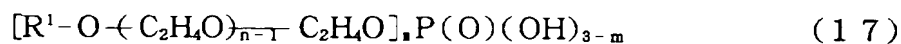
〔 $\text{R}^1$ は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、 $n$ は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～8 である。〕

で表されるリン酸水素ジアルキルエステル、

式 (17)

【0043】

【化 18】



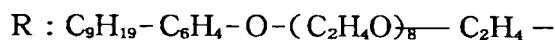
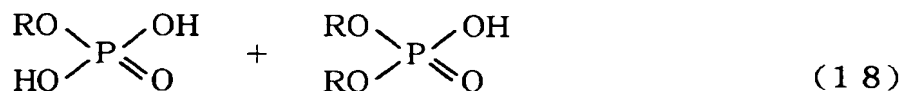
〔R<sup>1</sup>は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、n は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～8 である。m は、1～3 の整数である。〕

で表されるリン酸エステルなどが挙げられる。より具体的に、リン酸エステル系界面活性剤としては、例えば、

式 (18)

【0044】

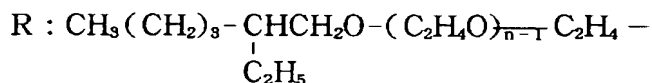
【化 19】



で表されるリン酸エステル混合物（花王製、ラテムル P-909）、  
式 (19)

【0045】

【化 20】



〔n は、2～6 である。〕

で表されるリン酸トリアルキルエステル（花王製、ペレックス RP）などが挙げられる。

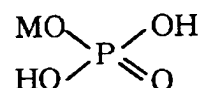
【0046】

<リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩>

1. リン酸第一塩

【0047】

【化21】



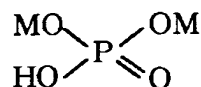
(20)

Mは、Na、Kなどのアルカリ金属、またはアンモニウム基である。以下、同様である。

## 2. リン酸第二塩

【0048】

【化22】

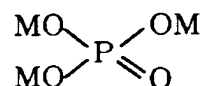


(21)

## 3. リン酸第三塩

【0049】

【化23】

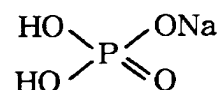


(22)

リン酸第二塩の具体例としては、例えば、式(23)で表されるリン酸二水素ナトリウム(リン酸2水素Na)が挙げられる。

【0050】

【化24】



(23)

上記以外の各種リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩も使用することができる。また、同一のリン酸化合物にアルカリ金属とアンモニウム基が結合した混合塩も使用することができる。

その他のリン酸化合物のアルカリ金属塩の具体例としては、例えば、式(24)

【0051】

【化25】

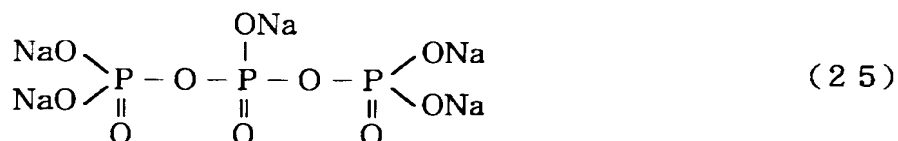


(n は、通常 3 ~ 16 であり、n = 6 の場合、ヘキサメタリン酸ナトリウムである。)

で表されるメタリン酸ナトリウム、  
式 (25)

【0052】

【化 26】



で表されるトリポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

また、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩としては、リン酸カリウム、リン酸水素アンモニウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

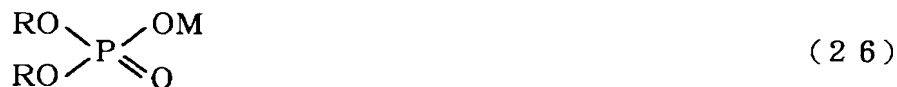
【0053】

<リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物>

#### 1. ジアルキルリン酸塩

【0054】

【化 27】

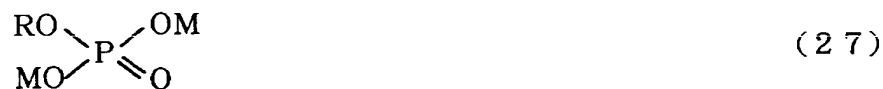


R としては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、前述の如き疎水基などがあり、M としては、アルカリ金属、アンモニウム基がある。以下、同様である。

#### 2. モノアルキルリン酸二塩

【0055】

【化 28】



これらの化合物の具体例としては、例えば、

式 (28)

【0056】

【化29】



で表されるモノアルキルリン酸二カリウム塩、

式 (29)

【0057】

【化30】



で表されるジアルキルリン酸カリウムなどが挙げられる。

この化合物の具体例としては、ピロリン酸カリウム 2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム 2-エチルヘキシルエステルなども挙げられる。

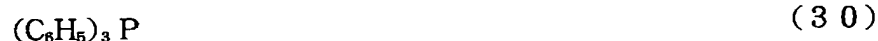
【0058】

<ホスフィン化合物>

ホスフィン化合物としては、例えば、式 (30)

【0059】

【化31】



で表されるトリフェニルホスフィンを挙げることができる。

【0060】

本発明で使用するリン含有化合物としては、リン酸エステル系界面活性剤（防錆剤）、リン酸、リン酸二水素ナトリウムなどが特に好ましい。

本発明で重合禁止剤として使用する N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンと

リン含有化合物は、いずれも安定で、多くの場合液体であるため、取扱性が良好である。また、本発明の重合禁止剤は、耐蝕性に優れており、装置の腐食し難いことに加えて、鉄錆によるポップコーンポリマーの生成をも抑制することができる。無機のリン含有化合物は、リン酸トリアルキルエステル等のリン酸エステルと併用すると、抽出溶剤に対する溶解度を高めることができるので好ましい。

## 【0061】

N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン (a) とリン含有化合物 (b) との使用割合 (重量比) は、通常、1 : 99 ~ 99 : 1、好ましくは25 : 75 ~ 75 : 25、より好ましくは35 : 65 ~ 65 : 35、最も好ましくは45 : 55 ~ 55 : 45である。本発明の重合禁止剤 (a + b) を使用する方法としては、例えば、①抽出蒸留に供給する共役ジエンを含有する炭化水素混合物に添加する方法、②抽出溶媒に添加する方法、③抽出蒸留塔内で炭化水素混合物と抽出溶媒との混合物に添加する方法などがある。重合禁止剤は、抽出蒸留塔 (第1抽出蒸留塔) の抽出溶媒供給段よりも上段の抽出蒸留塔の側部、抽出蒸留塔塔頂部の凝縮器の入口または出口から、連続的に供給することが好ましい。また、重合禁止剤は、必要に応じて、第2抽出蒸留塔、その他の分別蒸留塔にも供給することができる。供給法としては、重合禁止剤を炭化水素混合物や抽出溶媒に所定量を溶解した溶液をスプレーしたり、滴下するなどの方法がある。

重合禁止剤の使用割合は、重合禁止効果を奏しうる量 (重合禁止量) であればよいが、共役ジエンを含有する炭化水素混合物と抽出溶媒の合計量に対して、通常、0.1 ~ 2, 000 ppm、好ましくは50 ~ 1, 000 ppmである。重合禁止剤は、多くの場合、1 ~ 100 ppm / Hr の添加速度で好ましい結果が得られやすい。

## 【0062】

抽出蒸留に際し、酸素が多量に存在すると、凝縮器などに重合体が生成して付着し、装置を汚す。酸素の混入は避け難いので、例えば、抽出蒸留塔塔頂から出てくる気相中の酸素濃度が、通常1 ~ 300 ppm、好ましくは5 ~ 200 ppm、より好ましくは5 ~ 100 ppm程度となるように、酸素捕捉剤を抽出溶媒に添加するなどして調整することが好ましい。

本発明の製造方法を実施するに当たり、本発明の目的を損なわない範囲内において、その他の重合禁止剤、連鎖移動剤、酸素捕捉剤などを使用することができる。

【0063】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

【実施例 1】

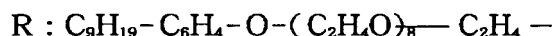
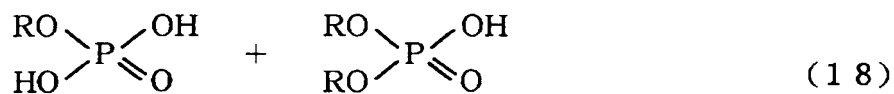
C5炭化水素留分を第1抽出蒸留塔でDMFを用いて抽出蒸留して得られた塔底から流れ、すなわち、のイソプレン及びイソプレンより溶媒に対する溶解度の高い物質（易溶解性炭化水素）を含む抽出液（More Soluble Extract）を「共役ジエンを含有する炭化水素混合物」として用いて、以下の実験を行った。この抽出液中のイソプレン濃度は、約15重量%である。

100ミリリットルの耐圧ガラス容器に、抽出液20g、酸素を合計180ppm（60ppmを8時間ごとに3回添加）、鉄片（腐食性の評価のために使用）、及び重合禁止剤を仕込み、密閉した後、125℃で24時間反応させた。

重合禁止剤中のN,N-ジアルキルヒドロキシルアミン（a）成分としては、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン（DEHA）を用いた。リン含有化合物（b）成分としては、リン酸エステル系界面活性剤（防錆剤）である下記式（18）

【0064】

【化32】



で表されるエステル混合物（花王製、ラテムルP-909）を用いた。重合禁止剤の各成分は、それぞれ480ppmを8時間ごとに3回添加した。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものを「ポリマー」とし、濾液を乾燥して残ったものを「ハイボイル」とした。ともにイソプレンが重合した重合体であり、「ハイボイル」は比較的重合度が低く、溶媒可溶

性であるため、ゴム状ポリマーに相当する。ポリマー及びハイボイルの量を測定し、イソプレン量に対する重量割合（重量％）を算出した。また、鉄片の変化を観察し、腐食の程度を評価した。単位は、 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$ （ $100\text{cm}^2$ 当たり1日の腐食減量 $\text{mg}$ ）である。結果を表1に示す。

【0065】

〔比較例1～4〕

重合禁止剤を表1に示す種類と添加量に変えたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行った。ただし、比較例2では、最初に2.5％のフルフラール系に添加した。比較例3～4では、各成分を8時間ごとに480ppmを3回添加した。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】



	重合禁止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)	腐食 (mg/dm <sup>2</sup> ・day)
実施例1	DEHA/リン含有化合物 (各480ppm/回)	0.07	0.25	0.32	0.0
比較例1	なし	1.00	0.08	1.08	1.5
比較例2	フルフラール (2.5%/系)	0.32	0.16	0.48	3.0
比較例3	DEHA (480ppm/回)	0.70	0.11	0.81	0.0
比較例4	DEHA/シュウ酸(1:2mol) (480ppm/回)	0.06	0.27	0.33	25.5

【0067】

(脚注)

(1) 粗イソプレンDMF溶液 (More Soluble Extract)  
を使用した。

(2) 酸素 = 60 p p m

(3) 反応条件 = 125℃ × 24 時間

(4) DEHA = N, N-ジエチルヒドロキシルアミン

【0068】

表1の結果から明らかなように、本発明の重合禁止剤を用いると、イソプレンの重合反応が抑制され、しかも腐食を起こすことがない。これに対して、重合禁止剤を添加しない場合（比較例1）には、重合体の生成が激しい。従来技術で提案されているフルフラールを用いた場合（比較例2）には、重合反応の抑制効果が小さいが、腐食性がごく僅かであるが認められた。DEHAを単独で用いた場合（比較例3）には、重合反応の抑制効果が不十分である。DEHAとシュウ酸とを併用した場合（比較例4）には、重合反応の抑制効果は良好であるものの、腐食性があり、したがって、長期間にわたる抽出蒸留操作を行うと、鉄錆に起因するポップコーンポリマーの生成が予測される。

【0069】

[実施例2～5、及び比較例5～20]

実施例1において、①粗イソプレンDMF溶液に代えて、精製したイソプレンのDMF溶液（イソプレン濃度 = 15重量%）を使用し、②鉄片を加えることなく、③重合禁止剤を表2に示す種類と量比に変え、④酸素濃度を60 p p mから180 p p mに変え、さらに、⑤反応条件を240℃ × 24時間から100℃ × 3日間に変えたこと以外は、実施例1と同様にして実験を行った。ただし、各成分は、表2に示す量を最初に系に添加した。なお、比較例5は、酸素も重合禁止剤も添加しなかった。それ以外の実施例及び比較例では、酸素を180 p p m添加した。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

	重合禁止剤	ポリマー (%)	ハイボイル (%)	合計 (%)
実施例 2	DEHA (180ppm)/リン酸(180ppm)	0.04	0.06	0.10
実施例 3	DEHA (360ppm)/リン酸(180ppm)	0.01	0.08	0.09
実施例 4	DEHA (180ppm)/リン酸 2 水素Na(180ppm)	0.01	0.06	0.07
実施例 5	DEHA (360ppm)/リン酸 2 水素Na(180ppm)	0.01	0.06	0.07
比較例 5	なし (酸素もなし)	0.06	0.12	0.18
比較例 6	酸素(180ppm)のみ	0.54	0.08	0.62
比較例 7	フルフラール(2.5%)	0.26	0.12	0.38
比較例 8	DEHA (180ppm)	0.19	0.09	0.28
比較例 9	リン酸(180ppm)	0.41	0.07	0.48
比較例 10	リン酸(360ppm)	0.26	0.08	0.34
比較例 11	リン酸 2 水素Na(180ppm)	0.09	0.32	0.41
比較例 12	リン酸 2 水素Na(360ppm)	0.13	0.28	0.41
比較例 13	ハイドロキノン(180ppm)	0.41	0.48	0.89
比較例 14	TBC (180ppm)	0.04	0.31	0.35
比較例 15	BHT (180ppm)	0.61	0.10	0.71
比較例 16	モノエタノールアミン(180ppm)	0.38	0.40	0.78
比較例 17	ハイドロキノン(180ppm)/リン酸(180ppm)	0.34	0.11	0.45
比較例 18	TBC (180ppm)/リン酸(180ppm)	0.18	0.06	0.24
比較例 19	BHT (180ppm)/リン酸(180ppm)	0.35	0.07	0.42
比較例 20	モノエタノールアミン(180ppm) /リン酸(180ppm)	0.38	0.10	0.48

【0071】

(脚注)

(1) 精製イソブレンのDMF溶液を使用した。

(2) 酸素 = 180ppm

(3) 反応条件 = 100℃ × 3日間

(4) DEHA = N, N-ジエチルヒドロキシルアミン

(5) TBC = 4-tert-ブチルカテコール

(6) BHT = 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

【0072】

表2の結果から明らかなように、本発明の重合禁止剤を用いた場合（実施例2～5）には、重合反応が顕著に抑制されることがわかる。これに対して、重合禁止剤を用いない場合（比較例5～6）、従来の重合禁止剤や本発明の範囲外の組成の重合禁止剤を用いた場合（比較例7～20）には、十分な重合反応の抑制効果を得ることができない。したがって、本発明の方法を実際の抽出蒸留を含む蒸留操作に付した場合、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの抑制効果に優れることが理解できる。

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの製造方法において、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を顕著に抑制することができ、しかも抽出蒸留のためのカラムを腐食することがない精製共役ジエンの製造方法される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

C4炭化水素留分から精製1,3-ブタジエンを得るための抽出蒸留を含む蒸留工程を示すフロー図である。

【符号の説明】

- A：第1抽出蒸留塔
- B：プレ放散塔
- C：第1放散塔
- D：圧縮器
- E：第2抽出蒸留塔
- F：ブタジエン回収塔
- G：第2放散塔
- H：第1分別蒸留塔

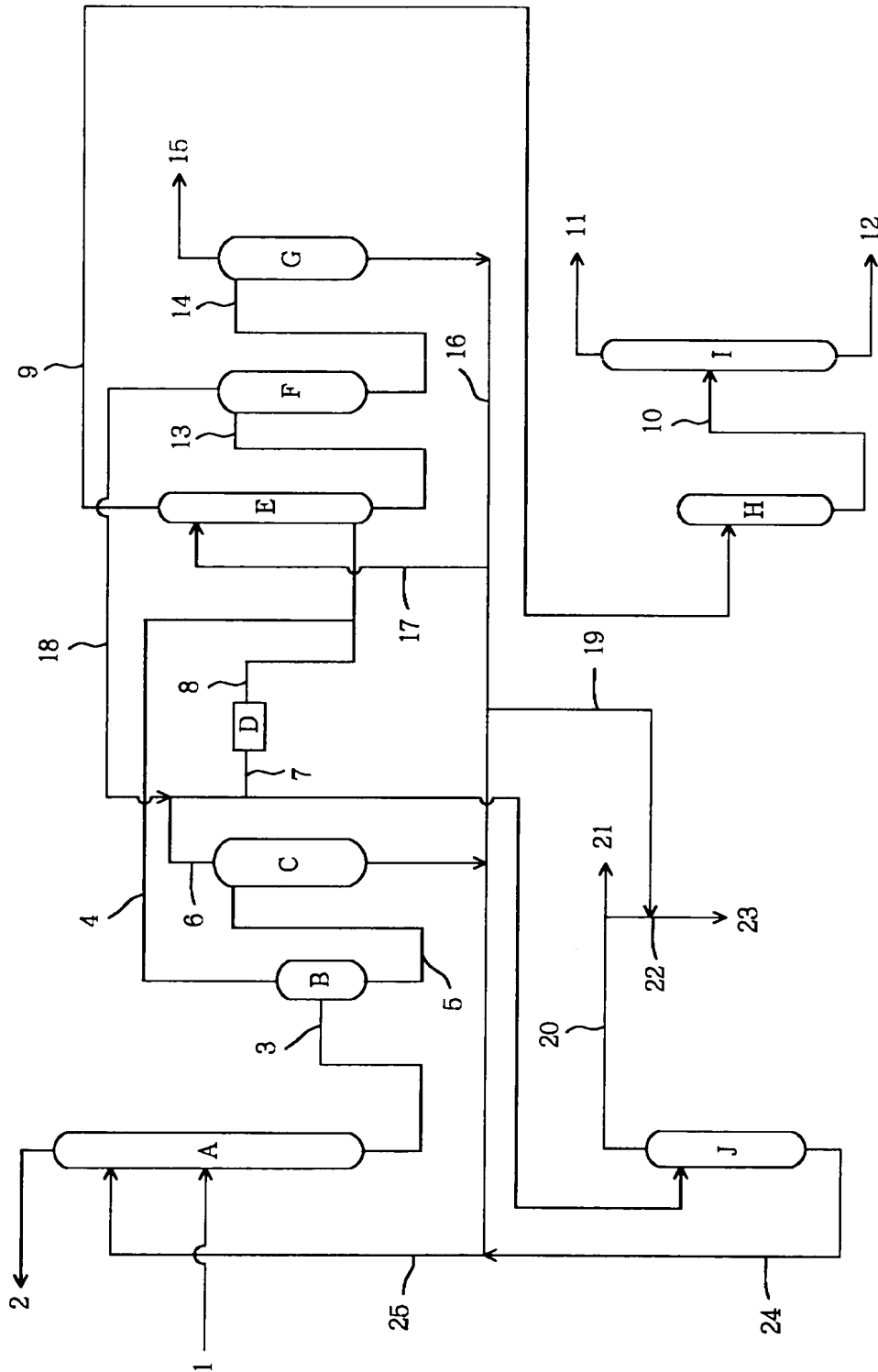
I : 第2 分別蒸留塔

J : 溶媒精製塔

1 ~ 25 : 管 (ライン)

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を顕著に抑制することができ、しかも抽出蒸留のためのカラムを腐食することがない精製共役ジエンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって共役ジエンを分離する精製共役ジエンの製造方法において、式(1)

【化1】



( $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10の直鎖状、分岐状または環状アルキル基である。)

で表されるN、N-ジアルキルヒドロキシルアミン(a)、及びリン含有化合物(b)からなる重合禁止剤の存在下に蒸留操作を行うことを特徴とする精製共役ジエンの製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093528

【住所又は居所】 東京都荒川区東日暮里3丁目43番8号 ビジュー  
ル・シティー401号

【氏名又は名称】 西川 繁明



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏 名 日本ゼオン株式会社

